

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-512847

(43)公表日 平成11年(1999)11月2日

(51)IntCl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

G 0 3 H 1/02

G 0 3 H 1/02

C 0 8 G 59/24

C 0 8 G 59/24

G 0 3 F 7/00

G 0 3 F 7/00

G 0 3 H 1/04

G 0 3 H 1/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平9-514338  
 (86)(22)出願日 平成8年(1996)9月30日  
 (85)翻訳文提出日 平成10年(1998)4月6日  
 (86)国際出願番号 PCT/US96/15600  
 (87)国際公開番号 WO97/13183  
 (87)国際公開日 平成9年(1997)4月10日  
 (31)優先権主張番号 08/540, 125  
 (32)優先日 1995年10月6日  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP

(71)出願人 ボラロイド コーポレイション  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
 02139-3589, ケンブリッジ, テクノロジ  
 ー スクエア 549  
 (72)発明者 ダール, ブラディープ ケイ.  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
 01720, アクトン, グレート ロード  
 284, アパートメント ナンバーシー6  
 (72)発明者 ホーナー, マイケル ジー.  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
 02132, ボストン, ウェスト ロクスバリ  
 ー, パーク ストリート 70  
 (74)代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホログラフィ媒体およびプロセス

(57)【要約】

ホログラフィ記録媒体は、化学線照射に対する露光に際して酸を発生することが可能な酸発生剤、結合剤および酸発生剤から生成される酸により開始されるカチオン重合を受けることが可能な少なくとも1つのモノマーまたはオリゴマーを含み、従ってフリーラジカル重合に対するいかなる必要性もなくホログラムを生成する。本発明の記録媒体は、ラジカル重合される先行技術のホログラフィ記録媒体に関する不利益（例えば、酸素感受性）に供されない。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

## 1. 体積型ホログラムを調製するプロセスであって：

化学線照射に対する露光に際して酸を生成することが可能な酸発生剤；結合剤；および該酸発生剤から生成される該酸により開始されるカチオン重合を受けることが可能な少なくとも1つのモノマーまたはオリゴマーを含むホログラフィ記録媒体を提供する、工程；および

該酸発生剤が感受性であるコヒーレントな化学線照射の参照ビームおよび同一のコヒーレントな化学線照射の対物ビームを該記録媒体の中へ通し、それにより該媒体中に干渉パターンを形成する工程、を包含し、

該干渉パターンに対する露光に際して、該媒体が、該干渉パターンの照射された領域において、該酸発生剤からの酸の放出、および該モノマーまたはオリゴマーのカチオン重合を受けて、それにより該媒体がフリーラジカル重合を受けることなく該媒体中に体積型ホログラムを形成することを特徴とする、プロセス。

2. 前記媒体が、フリーラジカル重合を受けることが可能な物質を本質的に含まないことを特徴とする、請求項1に記載のプロセス。

3. 前記結合剤が、シロキサンポリマーまたはオリゴマー、あるいはアクリレートであることを特徴とする、請求項1または2に記載のプロセス。

4. 前記酸発生剤が、約0未満の $pK_a$ を有する酸を生成することが可能であるか、またはルイス酸を発生することが可能であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のプロセス。

5. 前記酸発生剤が、ジアリールヨードニウム塩またはフェロセニウム塩を含むことを特徴とする、請求項4に記載のプロセス。

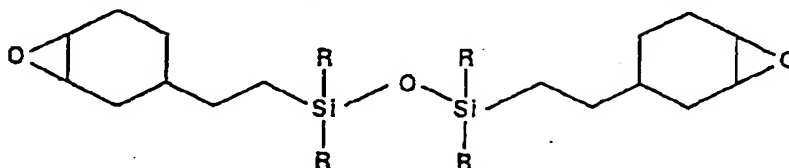
6. 前記酸発生剤が、酸発生成分および増感剤を含み、該増感剤が、該酸発生成

分が該増感剤の非存在下では実質的に感受性でない波長の化学線照射に対して、該酸発生成分を感受性にすることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のプロセス。

7. 前記増感剤が、少なくとも2つのアルキニル基で置換された芳香族炭化水素を含むことを特徴とする、請求項6に記載のプロセス。

8. 前記モノマーまたはオリゴマーが、少なくとも1つのエポキシド基またはビニルエーテル基を有することを特徴とする、請求項の1～7のいずれか1項に記載のプロセス。

9. 請求項8に記載のプロセスであって、前記モノマーが次式：



ここで、各Rは独立して約6個を越えない炭素原子を含むアルキル基であるか、または1, 2-エポキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンであることを特徴とする、プロセス。

10. ホログラフィ露光の後、前記ホログラフィ記録媒体全体が、前記モノマーまたはオリゴマーのさらなる重合をもたらすのに効果的な波長の照射に対して露光されることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載のプロセス。

11. 体積型ホログラムを生成するためのホログラフィ記録媒体であって：

化学線照射に対する露光に際して酸を発生することが可能な酸発生剤；

結合剤；および

該酸発生剤から生成する該酸により開始されるカチオン重合を受けることが可能な少なくとも1つのモノマーまたはオリゴマー、  
を含み、

該媒体が、フリーラジカル重合を受けることが可能な物質を本質的に含まないことにより特徴付けられ、その結果、該化学線照射の2つビームの間の干渉により形成される干渉パターンに対する露光に際して、該媒体中で実質的にフリーラジカル重合が起こることなく該媒体が該モノマーまたはオリゴマーのカチオン重合を受けて、それにより屈折率が異なる領域を形成し、そして体積型ホログラムを生成する、記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## ホログラフィ媒体およびプロセス

本発明は、ホログラムを形成するためのホログラフィ媒体およびその使用についてのプロセスに関する。より詳細には、本発明は、カチオン重合を使用するような媒体およびプロセスに関する。

体積位相型 (volume-phase) ホログラム形成のための先行技術のプロセスにおいて、干渉縞は、ラジカル重合可能なモノマーまたはオリゴマーとポリマー性結合剤との均質な混合物を含むホログラフィ記録媒体の中に形成される。その縞の明領域において、モノマーまたはオリゴマーはラジカル重合を受けて、結合剤のものとは異なる屈折率を有するポリマーを形成する。モノマーまたはオリゴマーの明領域への拡散は、これらの領域からの結合剤の化学的分離および暗領域における濃縮という結果を伴って、モノマーまたはオリゴマーから形成されるポリマーと結合剤との間に空間的な分離を生じ、それによりホログラムを形成するために必要とされる屈折率の改変を与える。典型的に、ホログラフィ露光の後に、媒体の化学線照射に対するブランケット露光である後処理工程が、モノマーまたはオリゴマーの重合を完結し、そしてホログラムを定着するために必要とされる。

ホログラフィ記録のための公知の乾燥プロセス媒体 (E.I. du Pont de Nemours, Inc., Wilmington DEにより市販されている) は、ポリマー性結合剤、ラジカル開始重合が可能であるモノマーおよび光開始剤 (この用語は、本明細書中で可視範囲外の照射 (例えば、紫外線照射) に感受性である重合開始剤を含むものとして使用される) を含む。このようなラジカル重合した媒体は、大気中の酸素によるラジカル重合の厳格な阻害 (ホログラフィ媒体から酸素を排除するために予防策が必要とされる) を含む、多くの不利益を受ける。また、ラジカル重合は、しばしば媒体の実質的な収縮をもたらし、ホログラフィ画像の歪みという結果を伴う。さらに、ラジカル重合は、しばしば高強度の相互損失をもたらし、そして低い空間周波数成分を有するホログラムを効果的に記録することが困難となる。結局、du Pontの市販の媒体は、ホログラムを定着するために長い熱的な露光後の

の熱処理が必要とされ得る。

体積型ホログラム (volume hologram) における重要な潜在的な使用の1つは、データの保存である；体積型ホログラムの3次元の性質は、得られ得る高い情報密度および平行読取り／書込み能力と連結して、体積型ホログラムを、大量のデータ保存における使用に、非常に適切なものとする；理論上、テラバイト (10<sup>12</sup> バイト) 範囲の保存容量を有するコンパクトデバイスが容易に得られ得る。しかし、ラジカル重合ホログラフィ媒体の上記の不利益（特に長い熱処理、媒体がデータ保存のために使用される場合は特に重大である）は、これまでホログラフィデータ (date) 保存デバイスの発達を遅らせていた。

カチオンおよびラジカル重合可能なモノマーの混合物を使用する、ホログラフィ記録媒体は公知である。例えば、US-A-5 453 340は、カチオン性モノマー、ラジカルモノマー、ラジカル開始剤（ラジカルモノマーに第1の波長の照射に対する感受性を与える）およびカチオン性開始剤（第1の波長の照射に対する低い感受性を有するが、カチオン性モノマーに第2の波長の照射に対する感受性を与える）を含むホログラフィ媒体を使用するプロセスを記載している。このプロセスにおいて、最初の工程は、優れたコヒーレンスを有するレーザーまたは光を使用する第1の波長でのホログラフィ露光であり、干渉パターンが照射された領域においてのみラジカルモノマーの重合をもたらす。これに、第2の波長でのブラケットな、非ホログラフィ露光が続き、カチオン性モノマーを重合させる。従って、このプロセスにおいて、ホログラフィ露光はフリーラジカル重合を使用し、そして後のカチオン重合の唯一の作用は、結果として得られるホログラムのホログラフィ効率を増加することである。このプロセスを実施するためには、本質的に、カチオン性開始剤がカチオン性モノマーに第1の波長の照射に対する感受性を与えないことが不可欠である。なぜなら、そうでなければプロセスの最初の工程の間に、フリーラジカル重合およびカチオン重合の両方が起こるからである。実際に、本特許はラジカルモノマーが省略される比較例を含む；検出可能なホログラムは生成されない。

EP-A-487 086は、ラジカル重合性モノマー、カチオン重合性モノマー、ラジカル重合開始剤およびカチオン重合開始剤を含むホログラフィ媒体を記載して

いる。媒体は、まずホログラフィ露光、次いでブランケット露光される。そして、両方の露光が最終ホログラムを形成するために必要である。通常、ホログラフィ露光は、フリーラジカル重合（本願のすべての実施例のように）をもたらすが、しかし、本願は最初にカチオン重合が行われ得ることを明確に示す。

本発明は、ホログラフィ記録媒体、そしてその使用についてのプロセス（ラジカル重合に対するいかなる必要性もなく、ホログラムを形成するカチオン重合にのみ依存する）を提供する。従って、本発明のプロセスは、上記のようなラジカル重合の使用に関連する多くの問題を避ける。

従って、本発明は、体積型ホログラムを調製するプロセスであって：

化学線照射に対する露光に際して酸を生成することが可能な酸発生剤；結合剤；および酸発生剤から生成される酸により開始されるカチオン重合を受けることが可能な、少なくとも1つのモノマーまたはオリゴマーを含む、ホログラフィ記録媒体を提供する工程；および

酸発生剤が感受性であるコヒーレントな化学線照射の参照ビームおよび同一のコヒーレントな化学線照射の対物ビームを上記記録媒体の中へ通し、それにより媒体中に干渉パターンを形成する工程を包含するプロセスである。

本発明のプロセスは、干渉パターンに対する露光に際して、媒体は、干渉パターンの照射された領域において、酸発生剤からの酸の放出、およびモノマーまたはオリゴマーのカチオン重合を受けて、それにより媒体がフリーラジカル重合を受けることなく媒体中に体積型ホログラムを形成すること、を特徴とする。

本発明はまた、体積型ホログラムを生成するためのホログラフィ記録媒体であって：

化学線照射に対する露光の際に、酸を生成することが可能な酸発生剤；

結合剤；および

酸発生剤から生成される酸により開始されるカチオン重合を受けることが可能な少なくとも1つのモノマーまたはオリゴマー、を含む、記録媒体を提供する。

本発明の媒体は、フリーラジカル重合を受けることが可能な物質を本質的に含まないことにより特徴付けられ、その結果、化学線照射の2つのビームの間の干

渉により形成される干渉パターンに対する露光に際して、媒体中で実質的にフリーラジカル重合が起こることなく、媒体がモノマーまたはオリゴマーのカチオン重合を受けて、それにより屈折率が異なる領域を形成し、そして体積型ホログラムを生成する。

上記において、本発明のホログラフィ媒体は、フリーラジカル重合を受けることが可能な物質を本質的に含まないが、本発明者らは、ラジカル重合を受けることが（少なくとも理論上）可能な少量の不飽和物質が媒体中に存在し得るという可能性を絶対的に排除できない。いくつかの場合において、重合に関係しない目的のために、このような不飽和物質を含むことが所望され得る（例えば、粘度調節剤、安定剤、殺菌剤などとして）。しかし、本発明の媒体は、ラジカル重合に対するいかなる必要性もなくホログラムを形成し、従って、通常媒体中にいかなるフリーラジカル開始剤も含む理由は存在しない。

当然、本発明の媒体およびプロセスにおいて使用される結合剤は、その結合剤が使用されるモノマーまたはオリゴマーのカチオン重合を阻害しないように選択されなければならない。本発明のプロセスにおける使用に好ましい結合剤は、ポリシロキサンおよびポリアクリレートである。広く多様なポリシロキサンが利用可能であり、そしてこれらのポリマーの特性は文献公知であるため、ポリシロキサン結合剤の物理的、光学および化学的な特性のすべては、記録媒体において最適な性能に対して適合され得る。

本発明のプロセスにより生成されるホログラムの効率は、用いられる特定の結合剤に著しく依存する。ホログラフィ分野における当業者にとって、慣例の経験的な試験により適切な結合剤を選択することは困難ではないが、一般に、ポリ（メチルフェニルシロキサン）が、効率的なホログラムを与えることが見出されたと述べられ得る。

本発明の記録媒体において使用される酸発生剤は、化学線照射に対する露光に際して酸を生成する。用語「酸発生剤」は本明細書において、照射で誘導される酸形成を担う媒体の成分（単数または複数）をいうために使用される。従って、酸発生剤は、直接酸を生成する単一の化合物のみを含み得る。あるいは、より詳細に以下に記載するように、酸発生剤は、酸を発生する酸発生成分および1つま

たはそれ以上の増感剤（酸発生成分に、化学線照射の特定波長に対する感受性を与える）を含み得る。酸発生剤から生成される酸は、当然、酸がモノマーのカチオン重合を誘導するタイプおよび強度であるならば、Bronsted酸またはルイス酸のいずれかであり得る。酸発生剤がBronsted酸を生成する場合、この酸は好ましくは約0未満のpKaを有する。公知の超酸前駆体（例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩およびヨードニウム塩）は、本発明の媒体において使用され得るが、しかしヨードニウム塩が一般に好ましい。ジアリールヨードニウム塩は、本発明の媒体において良好に働くことが見出されており、特に好ましいジフェニルヨードニウム塩は（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。ルイス酸発生剤の中では、フェロセニウム塩が、本発明の媒体において良好な結果を与え、特に好ましいフェロセニウム塩は、シクロペンタジエニルクロム鉄（II）ヘキサフルオロホスフェート（商品名Irgacure 261として、Ciba-Geigy Corporation、7 Skyline Drive、Hawthorne NY 10532-2188、アメリカ合衆国から市販されている）であることが見出されている。この物質は、いかなる増感剤もなしで、476 nmまたは488 nmの可視照射に対して感受性であるという利点を有し、そして以下に記載のように他の可視波長に対する感受性を与えられ得る。

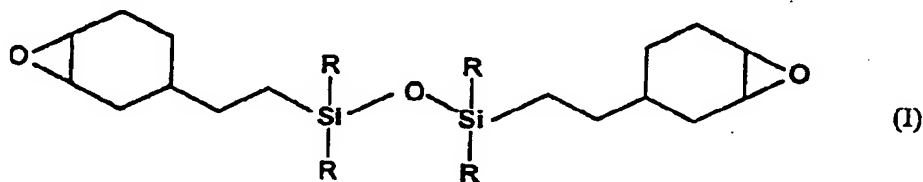
任意の増感剤の非存在下にて、典型的に、ヨードニウム塩は遠紫外線領域（約300 nm未満）の照射に対してのみ感受性であり、そして遠紫外線照射の使用は、ホログラムの生成に対して不便である。なぜなら、所定の性能レベルについて、紫外線レーザーは、可視レーザーより実質的に費用がかかるからである。しかし、以下のことは周知である。種々の増感剤の添加により、ヨードニウム塩は、化学線照射の種々の波長（増感剤の非存在下において、塩は実質的に感受性でない）に対して感受性にされ得る。特に、ヨードニウム塩は、少なくとも2つのアルキニル基で置換された特定の芳香族炭化水素（このタイプで特に好ましい増感剤は、5, 12-ビス（フェニルエチニル）ナフタセンである）を使用する増感剤によって、可視照射に対して感受性を与えられ得る。この増感剤は、ヨードニウム塩を、アルゴンイオンレーザーからの514 nmの照射および周波数2重YAGレーザー（frequency-doubled YAG laser）からの532 nmの照射に対して感受性にす

る

(これらは両方とも、ホログラム生成のために便利な光源 (source) である)。

この好ましい増感剤はまた、フェロセニウム塩に同波長に対する感受性を与え、そして光漂白性 (photobleachable) であるという利点を有する。その結果、ホログラフィ媒体の可視吸収は露光の間に減少し、従ってホログラムにおいて低い最小光学密度 ( $D_{min}$ ) を生成することを助ける。本発明のプロセスにより生成される好ましいホログラムは、記録波長において、約0.05と同程度に低い  $D_{min}$  を有することが見出されている。

当然、非露光の媒体において、そのモノマーがホログラフィ媒体の他の成分と相溶性であるならば、急速にカチオン重合可能な任意のモノマーが本発明の媒体およびプロセスにおいて使用され得、そして広く多様なこのようなモノマーは、ポリマー分野における当業者に公知である。本発明の媒体における使用のために好ましいモノマーは、エポキシド基またはビニルエーテル基 (好ましくは、シクロヘキセンオキシド基) を少なくとも1つ含有するものである。特に好ましいモノマーの基は、1つ以上のシクロヘキセンオキシド基がSi-O-Si基に連結されているものである；これらのモノマーは、ポリシロキサン結合剤と相溶性である利点を有する。このようなモノマーの例は、以下の式のものを含む：



ここで、各Rは独立して約6個を越えない炭素原子を含むアルキル基である。各基Rがメチル基である化合物は、General Electric Companyから、General Electric Silicone 479-1893の商品名で市販されている。本発明の媒体における使用のために好ましい別のモノマーは、1, 2-エポキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンである。

本発明のプロセスにより生成するホログラムのホログラフィ効率、ホログラ

ムに存在する2つの領域（すなわち、モノマーまたはオリゴマーの重合から誘導されるポリマーリッチの領域と結合剤リッチの領域）の屈折率の間の差に強く依存する。2つの領域の間の屈折率において差が存在するならば、ホログラムの回折効率に関する限り、どちらの領域が大きい屈折率を有するかは問題ではない。

本発明のホログラフィ記録媒体における酸発生剤、結合剤およびモノマーまたはオリゴマーの比率は、むしろ大幅に変動し得、そして特定の化合物および使用方法についての最適な比率は、当業者により容易に経験的に決定され得る。しかし、一般に、本発明の媒体は、1～10重量%の酸発生剤、10～89重量%の結合剤および10～89重量%のモノマーまたはオリゴマーを含むことが好ましい。

実際には、モノマーまたはオリゴマーの完全な重合は、ホログラフィ露光の間に達成されない。しかし、いくつかの場合において、ホログラフィ露光の間に生成された微細構造は、いかなる露光後の定着化工程もなく使用されるホログラムにおいて十分に安定である。他の場合において、ホログラフィ露光の後に、ホログラフィ記録媒体全体を、モノマーのさらなる重合をもたらすのに効果的な波長の照射に対して露光し、それによりモノマーを本質的に含まず、それゆえに、長期間の保存に際して、ホログラフィ露光直後に生成されたホログラムより安定である最終ホログラムを生成することが望ましい。第2の「ブランケット」露光において使用される照射の波長は、ホログラフィ露光において使用されるものと同じである必要はない；もし、例えば、用いられる酸発生剤が、紫外線照射に対して本来感受性である酸発生成分および酸発生成分に可視照射に対する感受性を与える増感剤を含み、そしてホログラフィ記録がこのような可視照射によってもたらされるならば、ブランケット露光は、酸発生成分が本来感受性である紫外線照射を使用して行われ得る。

ここで、例示の目的としてののみ、以下の実施例を与え、本発明の好ましい媒体およびプロセスにおいて使用される特に好ましい試薬、条件および技術の詳細を示す。

#### 実施例 1

各基Rがメチルである上記式 (I) のモノマーと結合剤との4 : 1 (w/w) の混合物、すなわち、高温シリコンオイル (Aldrich Chemical Company (Milwaukee

e、Wisconsin 53233、アメリカ合衆国から、製品# 17,563-3として市販されている；この物質は、メチルメチルシロキサンとフェニルメチルシロキサンとのコポリマーであると製造業者により報告されており、そして1.495の屈折率を有する)を含むホログラフィ記録媒体を調製した。最初に、モノマーを十分な量の(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートに添加し、最終記録媒体においてヨードニウム塩の含量が2.9重量%になるようにした。結合剤をモノマー/ヨードニウム塩混合物に添加し、次いで十分な量の5, 12-ビス(フェニルエチニル)ナフタセン(およそ300  $\mu$ Lの塩化メチレンに溶解した)を添加し、0.2重量%のナフタセン増感剤を含有する最終記録媒体を形成した。露光の前に、塩化メチレンを、窒素パージされた環境においてエバポレートすることにより媒体(溶液の形態を有する)から除去した。

サンプル媒体を、100  $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレンのスペーサーにより分離される2つのガラススライドの間に配置した。ホログラフィ画像形成を、アルゴンイオンレーザーからの514.5 nmの可視光を使用して行った。非偏光回折格子を、ビームの両経路において25°の入射半角および等価パワー密度( $\pm 2\%$ )を使用して10 mm半径を有する円形の領域の中に記録した。60秒のレーザー露光の後に、媒体をNormarkキセノンストロボランプからの10フラッシュに対してブランケット露光した。

得られた回折格子のホログラフィ効率を決定するため、633 nmのレーザーからのプローブビームを、ホログラフィ露光およびストロボ露光の前、間および後におよそ30.5°の角度(ホログラムのBragg角に近いと計算された)で媒体に通した。回折格子からの0次および1次の回折が測定され、そしてホログラフィ効率が決定的された。生成された回折格子のホログラフィ効率は約5%であり、そして回折格子は低い散乱を有することが見出された。

## 実施例 2

本実施例は、ホログラフィ露光の間に生成されたホログラムが後処理工程を必要としない、本発明のプロセスを例示する。

上記の実施例1と同じモノマー(屈折率1.4762)と結合剤との3:1(w/w)

の混合物、すなわち、ポリ（メチルフェニルシロキサン）（屈折率1.5365、Dow

Chemical Company、Midland、Michigan、アメリカ合衆国から、製品名Dow 710シリコン液体として市販されている）を含むホログラフィ記録媒体を調製した。最初に、モノマーを十分な量の（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートに添加し、最終記録媒体においてヨードニウム塩の含量が5重量%になるようにした。結合剤をモノマー／ヨードニウム塩混合物に添加し、次いで十分な量の5，12-ビス（フェニルエチニル）ナフタセン（およそ300  $\mu$ Lの塩化メチレンに溶解した）を添加し、0.05重量%のナフタセン増感剤を含有する最終記録媒体を形成した。露光の前に、塩化メチレンを、アルゴンで媒体をパージすることにより媒体（溶液の形態を有する）から除去した。

この媒体の100  $\mu$ mのフィルムを上記の実施例1と同様の方法で形成し、そしてアルゴンイオンレーザーからの514.5 nmの可視光を使用して形成された干渉パターンに対して、これらのフィルムを露光し、ホログラムの形成を、実施例1と同様の方法で、ヘリウムネオンレーザーからの633 nmのプローブビームを用いて測定した。アルゴンイオンレーザー（9.33 mW/cm<sup>2</sup>のパワー密度）を用いる6秒間の露光は、約19 mJ/cm<sup>2</sup>の閾値エネルギー（検出されるべき回折効率についての所定の入射放射照度レベルにおいて、必要とされる最小限のエネルギー）を示し、その一方、回折効率におけるピーク（約75%）は、ホログラフィ露光の終了2.7秒後に生じる。

### 実施例 3

使用したポリシロキサン結合剤を、2-ビニルナフタレンと2-ビニル（シクロヘキ-3-エンオキシド）との90：10（w/w）の混合物を使用してポリメチルヒドロシロキサンのヒドロシリル化により調製し、そしてモノマー：結合剤の比率を70：30にしたことを除いては、実施例1を繰り返した。1分間のレーザー露光の後、回折格子は35%のホログラフィ効率を達成した。

### 実施例 4

本実施例は、高い屈折率のモノマーおよび低い屈折率の結合剤を含むホログラ

フィ記録媒体を例示する。

ホログラフィ記録媒体を、小さいバイアル中で1, 2-エポキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン（屈折率およそ1.58、0.2361 g）とポリ（ブチルメタクリレート）（屈折率1.483、0.0604 g）とを混合し、次いで均質の溶液が得られるまで、機械的に攪拌しながらおよそ55℃に加熱することにより調製した。本溶液を室温まで冷却し、そしてシクロペンタジエニルクメン鉄（II）ヘキサフルオロホスフェート（Irgacure 261、0.010 g）を酸発生剤として添加した。

得られた媒体の重合特性を、示差走査光熱量分析法を使用して決定し、そしてその結果は、436 nmの可視照射に対する露光に際してモノマーの迅速な重合を示した。実施例1と同様の方法におけるホログラフィ露光（しかし、アルゴンイオンレーザーからの488 nmの可視光を使用し、ストロボ露光を用いず、そして2つの連続的レーザー露光（それぞれ30および10秒間（総露光400mJ/cm<sup>2</sup>））を用いた）は、およそ2%の効率を有するホログラムを与えた。

#### 実施例5

ホログラフィ記録媒体を、46.8重量部のモノマー（テトラヒドロナフタレンオキシド）、45.0重量部の結合剤（ポリ（アクリルオキシプロピル）メチルシロキサン（屈折率1.463、Petrarch Systems, Inc. (Bristol, PA 19007)から、製品#PS901.5として市販されている）、3.55重量部のクメンヒドロペルオキシド（Atochem (Buffalo, NY) から市販されている）、2.75重量部の紫外線硬化剤Darocur（登録商標）1173（Ciba-Geigy Corporation (Ardsley, NY 10502) から市販されている）および1.86重量部のIrgacure 261を混合することにより配合した。上記成分を、記載の順に褐色のガラス瓶に添加し、そして得られた混合物を、溶解が観察され均質な混合物が得られるまで、磁気攪拌棒を用いて攪拌した。

このように調製したサンプル媒体を、50  $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレンのスペーサーにより分離される2つのガラススライドの間に配置した。ホログラフィ画像形成を、入射のパワー密度1.40mW/cm<sup>2</sup>で8分の間、アルゴンイオンレーザーからの476 nmの可視光を使用して、干渉パターンに対してフィルムを露光することにより行った。非偏光回折格子を、10°の入射半角およびビームの両プロフ

ァイルにおいて等価パワー密度を使用して円形の領域に記録した。ホログラムの形成を、ヘリウムネオンレーザーからの632.8 nmのプロープビームをホログラフィ露光の前、間および後にサンプル媒体に通すことによりモニターおよび測定

した。約10秒間の露光の後、1次回折が観察された。1次回折の強度（プロープビームにより検出された）は、約114  $\mu\text{W}$ のプラトー値を達成し、これは21%の回折効率に対応する；実際の回折効率はより大きくなっているに違いない。なぜなら、再構築のための読取り角度は、最適化していなかったからである。ホログラフィ露光の後、サンプルを紫外線照射に対して露光することにより定着した。この定着の後、角度を最適化した回折効率は約52%として測定された。

#### 実施例 6

本実施例は、ホログラフィ媒体の非常にわずかな収縮を伴って生成される屈折ホログラムを形成するための、本発明の使用を例示する。

最終画像形成媒体が1重量%のヨードニウム塩および0.11重量%の増感剤を含有するようにヨードニウム塩およびナフタセン増感剤の量を調節したことを除いては、上記実施例2に記載のホログラフィ媒体の調製を繰り返した。

屈折ホログラムを、得られた媒体から、通常の入射においてアルゴンイオンレーザー（0.167 cm/秒のスキャン速度および320 mJ/cm<sup>2</sup> 総露光エネルギーでの直径0.4 cmの飛点を使用する）からの514.5 nmの光で画像形成することにより形成した。参照ビームを、アルミニウム鏡基材を使用することにより形成した。得られた光学密度（通常の入射にてBragg条件のための波長にて、Perkin-Elmer Lambda 9 分光光度計を使用して吸光度単位で測定した）は、0.236（約0.001の指数改変に相当する）であって、そして半値全幅（full width at half height）は3.5 nmであった。509.9 nmでの画像形成波長に対する最大ラムダ比は、0.991であって、これはホログラム形成の間に発生する収縮量が1%未満であったことを示す。

上記から、本発明は、高効率および良好な物理的特性を有するホログラムを提供することが可能であり、そしてラジカル重合を使用する先行技術のホログラフィ媒体およびプロセスに関連する多くの問題に影響されないホログラフィ媒体お

よびプロセスを提供することがわかる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: at Application No  
PCT/US 96/15600

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 G03F7/00 G03H1/02 C08G59/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G03F G03H C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 449 027 A (GEN ELECTRIC) 2 October 1991	1-11
Y	see page 2, line 28 - line 30; claims; examples	1-11
Y	--- JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, vol. 32, no. 4, 1 March 1994, pages 683-697, XP000424273 CRIVELLO J V ET AL: "THE SYNTHESIS AND CATIONIC POLYMERIZATION OF MULTIFUNCTIONAL SILICON-CONTAINING EPOXY MONOMERS AND OLIGOMERS" see the whole document ---	1-11

- / - -

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underpin the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 1997

Date of mailing of the international search report

10.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rasschaert, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 96/15600

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 9516            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A89, AN 95-119553            XP002023715            &amp; JP 07 043 901 A (OJI PAPER CO) , 14            February 1995            see abstract</p> <p>---</p>	1
X	<p>POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES,            vol. 5, no. 2, 1 February 1994,            pages 90-97, XP000429306            HOTTA T ET AL: "HOLOGRAPHIC RECORDING            USING VISIBLE-LIGHT SENSITIVE POLYMERS            BASED ON CATIONIC POLYCONDENSATION"            see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>US 4 310 469 A (CRIVELLO JAMES V) 12            January 1982            see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>US 5 086 192 A (KESSEL CARL R ET AL) 4            February 1992            see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 2,            14 January 1974            Columbus, Ohio, US;            abstract no. 9026x,            SCHLESINGER: "Epoxy photopolymers in            photoimaging and photofabrication"            page 9029;            XP002023714            &amp; TECH. PAP., REG. TECH. CONF., DOC.            PLASR. ENG., MID-HUDSON SECT.,            1973,            pages 85-91,</p> <p>-----</p>	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 96/15600

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0449027	02-10-91	US-A- 5057358 CA-A- 2034462 JP-A- 4306222 JP-B- 8032762	15-10-91 24-09-91 29-10-92 29-03-96
US-A-4310469	12-01-82	AU-B- 527601 AU-A- 5411879 BE-A- 880959 FR-A- 2445355 JP-A- 55105627 NL-A- 7909257	10-03-83 03-07-80 30-06-80 25-07-80 13-08-80 01-07-80
US-A-5086192	04-02-92	NONE	

## フロントページの続き

- (72)発明者 イングウォール, リチャード ティー.  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
02165, ニュートン, ダートマウス スト  
リート 115
- (72)発明者 コルプ, エリック エス.  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
01938, イブスウィッチ, ウェイン アベ  
ニュー 3
- (72)発明者 メータ, バラグ ジー.  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
01960, ビーボディー, ネイザンズ ウェ  
イ 7
- (72)発明者 ミンス, リチャード エイ.  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
02174, アーリントン, クレアモント ア  
ベニュー 64
- (72)発明者 シルド, ホワード ジー.  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
02135, ブライトン, コルボーン ロード  
96
- (72)発明者 ワルドマン, デイビッド エイ.  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
01720, アクトン, ジャイアコンダ アベ  
ニュー 11

THIS PAGE BLANK (USPTO)